

≡ 2-67721

Sho 63-219103

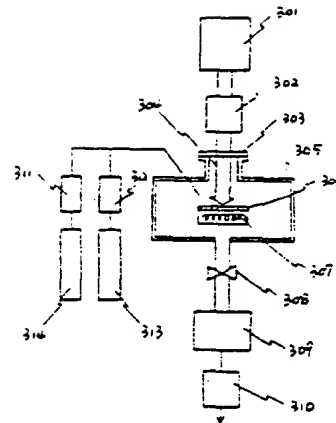


(54) MANUFACTURE OF COMPOUND SEMICONDUCTOR THIN FILM

(11) 2-67721 (A) (43) 7.3.1990 (19) JP
(21) Appl. No. 63-219103 (22) 1.9.1988
(71) SEIKO EPSON CORP (72) HIDEAKI IWANO
(51) Int. Cl. H01L21/205, H01L21/263, H01L21/31

PURPOSE: To epitaxially grow selectively III-V and II-VI compound semiconductor thin films on a semiconductor substrate with a mask formed on part of its surface in a free composition ratio at a low temperature of a substrate by a method wherein ultraviolet light of a wavelength, which is within photoabsorbing region of an organic metallic compound formed using said compound as a raw material, is irradiated on the substrate.

CONSTITUTION: $(CH_3)_3Ga$ gas and AsH_3 gas are introduced in an ultra-high vacuum container 305 from gas feed sources 313 and 314 and ultraviolet light from a KrCl excimer laser 301 of a repetitive frequency of 50Hz is irradiated on the surface of a substrate 306, which has an SiO_2 film formed by patterning on its surface and has a temperature of 300 to 600°C. at an irradiation optical intensity of $10W/cm^2$. Whereupon, a GaAs crystal thin film is grown only on the exposed surface of the GaAs substrate. In this case, if the molecular beams of Ga and As are used, a selective growth is impossible. Similarly, even in a mixed crystal of all combinations that the epitaxial growth of a III-V compound semiconductor thin film and the epitaxial growth of a II-VI compound semiconductor thin film are possible, a selective growth is possible at a low substrate temperature. It is desirable that the light irradiation optical intensity is 0.1 to $20W/cm^2$. Moreover, in case the repetitive frequency of the irradiation light is 5Hz or lower, a selective growth is impossible.



427/583

Fig. 4

se-p.i.
tradition

expansion
towards corner
expansion more
than even out (stops
expansion)

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-67721

⑬ Int. Cl.⁹

H 01 L 21/205
21/263
21/31

識別記号

庁内整理番号

7739-5F

6824-5F

⑭ 公開 平成2年(1990)3月7日

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全6頁)

⑮ 発明の名称 化合物半導体薄膜の製造方法

⑯ 特 願 昭63-219103

⑰ 出 願 昭63(1988)9月1日

⑱ 発 明 者 岩 野 英 明 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

⑲ 出 願 人 セイコーエプソン株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 上柳 雅 彦 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

化合物半導体薄膜の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 半導体基板上の一部にマスクを形成する手段と前記マスクの形成された半導体基板上に化合物半導体薄膜をエピタキシャル成長する手段と前記エピタキシャル成長中に光照射する手段を含む化合物半導体薄膜の選択的製造方法において、前記エピタキシャル成長する手段が、有機金属化合物を原料とする結晶成長法であることを特徴とする化合物半導体薄膜の製造方法。

(2) 前記光照射が、前記有機金属化合物のいずれかの光吸収領域内にある波長の紫外光を照射することによって行なわれることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の化合物半導体薄膜の製造方法。

(3) 前記紫外光の波長が150～340nmで

あることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の化合物半導体薄膜の製造方法。

(4) 前記紫外光を発する光源がエキシマーレーザ発振器であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の化合物半導体薄膜の製造方法。

(5) 前記紫外光の照射光強度が0.1W/cm²～20W/cm²であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の化合物半導体薄膜の製造方法。

(6) 前記エキシマーレーザ光の発振繰り返し周波数が5Hz以上であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の化合物半導体薄膜の製造方法。

(7) 前記紫外光が、ビーム形状において、正方形もしくは円形のビーム形状に整形する光学系と平行ビームに整形する光学系を通して整形された後、前記基板に対して垂直に照射されることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の化合物半導体薄膜の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は化合物半導体薄膜の選択的成長方法に関する。

〔従来技術〕

従来のGaAs、AlGaAs等のIII-V族化合物半導体薄膜の選択的成長方法は、ジャーナル・オブ・クリスタル・グロース(Journal of Crystal Growth) Vol. 73, (1985) P 73~P 76に見られるように、有機金属を原料とする分子気相成長法(以下MOCVD法と記す)による場合には、GaAs単結晶基板上にSiNx等の誘電体膜をパターン状に形成し、反応圧力が低く、基板温度の高い条件で得られるものであった。

また、InP等のIII-V族化合物半導体薄膜の選択的成長方法は、アプライド・フィジックス・レターズ(Applied Physics Letters) Vol. 47 (1985) P 1127~P 1129に見られるようにクロライド気相成長法(以下クロライド

法、Al組成の大きい薄膜が選択成長できないために、任意にエネルギーギャップ(以下Egと記す)の異なる薄膜を得られないため、応用範囲が制限されるという問題点を有している。

また、InP等の選択成長においては、クロライドVPEを用いるため、AlInP等のAlを含む化合物半導体薄膜が成長できず、大きなEgを有し且つ発光特性のある薄膜成長が不可能であるという問題点を有していた。

またZnSe等のII-VI族化合物半導体の選択成長においても、600℃以上の高い基板温度を必要とし、GaAs基板とZnSe薄膜の界面にはZnの拡散等の不安定性が生じ、基板上に形成した他の機能素子の特性を劣化させるという問題点を有していた。

そこで本発明はこのような問題点を解決するもので、その目的とするところはIII-V族及びII-VI族化合物半導体薄膜を、自由な組成比において、低い基板温度の条件のもとで選択的にエピタキシャル成長させ得る製造方法を提供するところ

VPE法と記す)を用い、InP単結晶基板上にSiO₂等の誘電体膜をパターン状に形成し、得られるものであった。

またZnSe等のII-VI族化合物半導体薄膜の選択的成長法は、応用物理学会講演予稿集(昭和62年秋季、18a-X-9)に見られるようにMOCVD法を用いGaAs単結晶基板上にSiO₂等の誘電体膜をパターン状に形成し、反応圧力が低く、基板温度の高い条件で得られるものであった。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかし、前述の従来技術ではGaAsの選択成長の場合、650℃以上の高い基板温度を必要とし、半導体レーザや光電気集積回路(以下OEICと記す)に応用する場合、他の機能素子や活性層の特性を劣化させるという問題点を有していた。また、AlGaAsの選択成長の場合には700℃以上の高い基板温度を必要とし更に、Al_{0.35}Ga_{0.65}AsのAl組成xが0.35以上の選択成長は得られないという問題点を有してい

にある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明の化合物半導体薄膜の製造方法は、半導体基板上の一部にマスクを形成する手段と前記マスクの形成された半導体基板上に化合物半導体薄膜をエピタキシャル成長する手段と前記エピタキシャル成長中に光照射する手段を含む化合物半導体薄膜の選択的製造方法において、前記エピタキシャル成長する手段が、有機金属化合物を原料とする結晶成長法であることを特徴としている。

また前記光照射が、前記有機金属化合物のいずれかの光吸収領域内にある波長の紫外光を照射することによって行なわれることを特徴としている。

また前記紫外光の波長が150~340nmであることを特徴としている。

また前記紫外光を発する光源がエキシマーレーザ発振器であることを特徴としている。

また前記紫外光の照射光強度が0.1W/cm²~20W/cm²であることを特徴として

いる。

また前記エキシマーレーザ光の発振繰り返し周波数が5 Hz～200 Hzであることを特徴としている。

また前記紫外光が、ビーム形状において、正方形もしくは円形のビーム形状に整形する光学系と平行ビームに整形する光学系を通して整形された後、前記基板に対して垂直に照射されることを特徴としている。

【作用】

本発明の上記の構成によれば、エピタキシャル成長中に光照射を行なうことにより、マスク上では堆積物が形成される前に、光エネルギーを吸着分子が吸収し、ガス雰囲気中に再度蒸発してしまいマスク上には堆積が起こらない。マスクに覆われていない半導体基板表面においては、光照射によって、低温においても、良好な特性を有する結晶層が成長する。従って低い基板温度において選択的成長が可能となる。更に原料に有機金属化合物を用いることによって、紫外光による光化学反

応が有効に促進され、マスク上に吸着された反応種の再蒸発が起こる。紫外光の波長としては原料である有機金属化合物のいずれかの光吸収領域にある波長が必要であり、この領域以外の波長においてはマスク上にも堆積が起こる。ほとんどの有機金属化合物は150～340 nmの波長で光吸収を起こし、またこの波長においてある程度の光パワーを必要とするため、エキシマーレーザ発振器を用いることが最も有効な方法となる。

【実施例】

本発明を実施例に基づきさらに詳述する。

第1図は本発明の実施例におけるGaAs薄膜の選択成長法を示した製造工程図である。(101)のGaAs単結晶基板上に(102)の誘電体膜を形成する(第1図(a)、(b))。次に(102)を任意の形状に残して、エッチング除去する(第1図(c))。次に、この基板上に(105)のGaAs層をエピタキシャル成長させるが、この時、同時に(104)の光照射を基板全面に行なう(第1図(d))。この場合、結

り返し周波数50 HzのArFエキシマーレーザ光(波長193 nm)を用いて照射光強度5 W/cm²を照射すると(103)のパターニングした誘電体膜上では、いかなる堆積物も得られず、GaAs表面上に(105)のGaAs単結晶薄膜の成長が起こった(第1図(d))。同様の現象は、AlGaAs、InP、ZnSe、ZnS等の種々の化合物半導体の成長時にも起こり、良好な選択成長が可能であった。第2図は本発明の実施例におけるAlGaAs薄膜の選択成長の場合のMOCVD法による成長装置の基本構成図を示す。(216)の反応管には(208)の石英窓が設置されており、(203)の光照射が可能になっている。(205)のサセプター上に(204)のGaAs単結晶基板を設置し、(207)の高周波発振器により基板温度を保持する。Ga及びAlの原料は、トリメチルガリウム(以下TMGと記す)及びトリメチルアルミニウム(以下TMAと記す)を用い、(216)、(217)のシリンダー中の各原料が水素ガスを

キャリアとして反応管中に導入される。(209)のボンベからアルシン(以下AsH₃と記す)ガスを反応管中に導入し、(204)の基板上にエピタキシャル成長させる。その時、同時に(201)の繰り返し周波数70 HzのArFエキシマーレーザからの紫外光(波長193 nm)が(202)の光学系を通して平行ビームとなり基板全面に一樣に照射する。GaAs基板の表面には、SiO₂膜がパターン状に形成されており、第1図(d)に示したように、GaAsの面が露出した部分にだけAlGaAs結晶薄膜の成長が可能であった。基板温度は300～600℃の低温で選択成長し、低温成長においてもバンド端発光の強い結晶性の良好な結晶を得ることができた。照射光を150 nm以下の波長の重水素ランプあるいは350 nmのXeFエキシマーレーザ光を用いると、SiO₂膜上には多結晶のAlGaAsあるいは粒状のAlGaAsが堆積してしまいデバイスへの応用が困難となる。Al、Ga、Asの選択成長は、光照射のない場合に

はAl組成xが0.35以下でないとは不可能であったが、本実施例では、 $0 \leq x \leq 1$ のあらゆる組成範囲において選択成長が可能であった。第3図は本発明の実施例におけるGaAs薄膜の選択成長の場合の有機金属を原料とする分子線エビタキシ法（以下MOMBE法と記す）による成長装置の基本構成図を示す。超高真空容器（305）には石英窓（303）が設置され、内部に（307）の基板加熱用ヒーターが設置されている。（313）、（314）のガス供給源からTMG、AsH₃を（305）内に導入し（306）のGaAs基板上にGaAsのエビタキシ成長を行なうものであるが、その時（301）の繰り返し周波数50HzのKrClエキシマレーザから発する紫外光を照射光強度10W/cm²で、（302）の光学系を通して（306）の基板表面上に照射する。（306）の基板には、第1図（c）のように、SiO₂膜がパターン状に形成されている。第1図（d）に示したように、GaAsの面が露出した部分にだけG

aAs結晶薄膜の成長が可能であった。基板温度は300℃～600℃の低温で選択成長し、低温成長においても、バンド端発光の強い結晶性の良好な結晶薄膜を得ることができた。この場合、原料にTMGを用いているが、Ga及びAsの分子線を用いて、エビタキシ成長させると光照射の効果は現われず、選択成長は不可能であった。前述と同様の方法によって、GaAs系、InP系のIII-V族化合物半導体のエビタキシ成長可能なあらゆる組み合わせの混晶においても、低い基板温度において選択成長が可能であり、またZnSe、ZnS等のII-VI族化合物半導体のエビタキシ成長可能なあらゆる組み合わせの混晶においても、低い基板温度において選択成長が可能であった。また前記実施例において光照射光強度が0.1W/cm²以下の場合には吸着分子の分解よりも、熱的な分解堆積が多く起こり選択成長が不可能であった。逆に20W/cm²以上の強照射を行なうと、選択成長した半導体薄膜に損傷が発生し、半導体としての特性が劣化するという

問題を生じた。更に照射光の繰り返し周波数が5Hzより小さいときは吸着分子の分解よりも、速く熱的な分解堆積が起こってしまい、選択成長が不可能であった。第4図は、本発明の一実施例における光照射光学系の主要構成図である。（401）のエキシマレーザから発した光は（402）のシャッターを通して、（403）、（404）のシリンドリカルレンズにより正方形に近い形に整形され（405）のミラーによって方向を曲げる。その後（406）の凹レンズ、（407）の凸レンズによって、平行ビーム（408）となり、（409）の基板表面上に垂直に照射が行なわれる。これにより、エキシマレーザ光は有効に基板表面に達し、無効となる光出力を極力おさえることが可能であった。

〔発明の効果〕

以上述べたように本発明によれば、次のような効果を有する。

（1）化合物半導体薄膜の選択成長が低い基板温度で可能なために、光デバイスあるいはOEIC

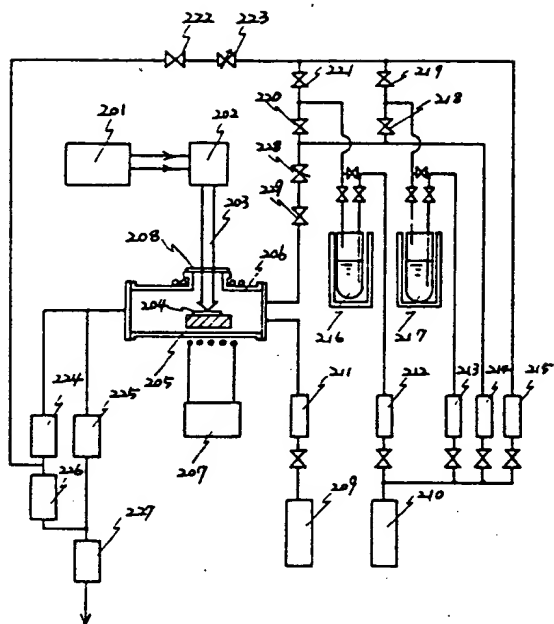
等に用いれば、他の機能素子や活性層の特性を劣化されせることなくデバイスの平坦化等の重要なプロセスを実行できる。

（2）光照射により、ほとんど任意の組み合わせの混晶薄膜の選択成長が可能であるため、Egを制御して、任意の形状に成長できる。そのため、短波長発光材料を埋め込み成長に用い、低損失光導波路の形成や、短波長半導体レーザを用いたOEIC等の実現が可能となる。

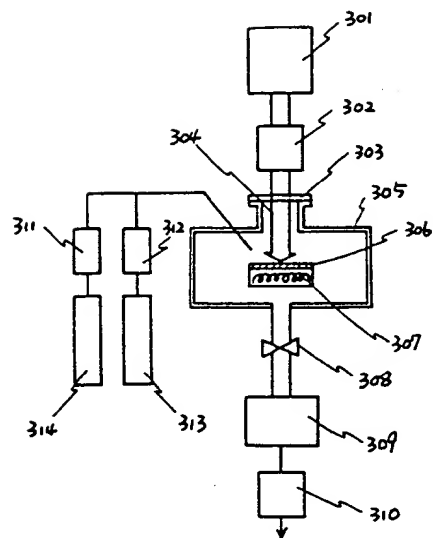
（3）光照射により、エビタキシ成長した薄膜の結晶性は、従来の低温成長した薄膜より向上し、そのまま、機能素子を形成することが可能である。従って光デバイスやOEICのプロセスを簡略化し、信頼性も向上させるという効果を有する。

（4）紫外線照射であるため基板温度の上昇が起こらず、マスク上の吸着分子を有効に再蒸発させ、選択成長が可能である。

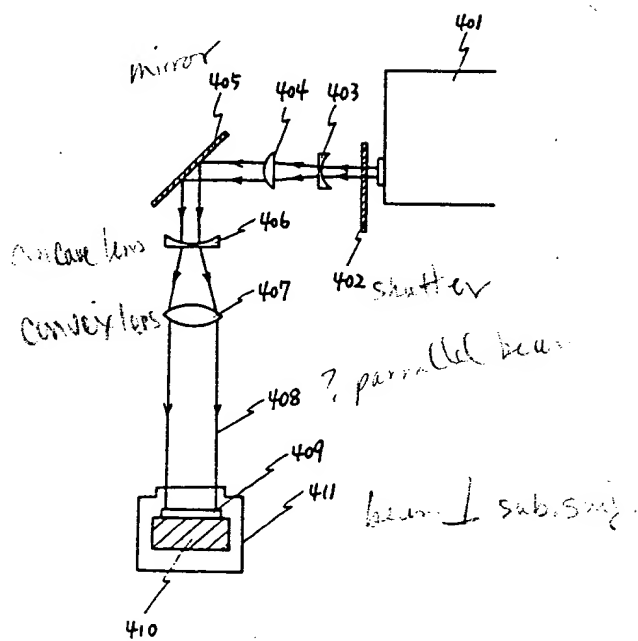
（5）照射光強度が適正な範囲であるため、エビタキシ成長した薄膜に損傷を起こすことがな



第 2 図



第 3 図



第 4 図

く、結晶性の高い薄膜が得られる。

4. 図面の簡単な説明

第1図(a)～(d)は本発明の化合物半導体薄膜の製造方法の一実施例を示す製造工程図。

第2図は本発明の化合物半導体薄膜の製造方法の一実施例を示す製造装置の基本構成図。

第3図は本発明の化合物半導体薄膜の製造方法の一実施例を示す製造装置の基本構成図。

第4図は本発明の化合物半導体薄膜の製造方法の一実施例を示す光照射光学系の構成図。

(101) 単結晶半導体基板
(102) 誘電体膜
(103) パターン状に残った
誘電体膜
(104) 照射光
(105) 化合物半導体薄膜
(201)、(301)、(401)
. エキシマーレーザ

(305) 反応炉
(307) 基板加熱ヒータ
(402) シャッター
(403)、(404) シリンドリカルレン
ズ
(405) ミラー
(406) 凹レンズ
(407) 凸レンズ

以 上

出願人 セイコーエプソン株式会社
代理人 弁理士 上 柳 雅 幸 (他1名)

(202)、(302) 光学系
(203)、(304)、(408)
. エキシマーレーザ光
(204)、(306)、(409)
. 基板
(205)、(410) サセブクー
(206)、(411) 反応管
(207) 高周波電源
(208)、(303) 石英窓
(209)、(210)、(314)、
(313) 原料源
(211)～(215)、(311)～
(312) マスフローコントロ
ーラ
(216)、(217) 有機金属
(218)～(223) パルプ
(224)、(309) ターボ分子ポンプ
(225)、(226)、(310)
. ロータリポンプ
(227) 除害装置

